

氏 名	山内 尚彦
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博甲第 706 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 22 日
学位授与の要件	課程博士 (学位規則第 4 条第 1 項)
学位授与の題目	Study on Plasma Surface Modification of Austenitic Stainless Steel and Magnesium alloy using Carbon and Nitrogen Sources. (炭素および窒素源を用いたオーステナイト系ステンレス鋼およびマグネシウム合金のプラズマ表面改質に関する研究)
論文審査委員(主査)	廣瀬 幸雄 (自然科学研究科・教授)
論文審査委員(副査)	稲部 勝幸 (自然科学研究科・教授), 黒堀 利夫 (教育学部・教授), 佐々木 敏彦 (教育学部・教授), 池永 明 (大阪府立大学・助教授)

## 学 位 論 文 要 旨

### Abstract

In this study, low temperature plasma nitriding and carburizing were investigated to give a high hardness and wear resistance without damaging its corrosion resistance to the austenitic stainless steel. Moreover, diamond like carbon (DLC) film was formed by RF plasma CVD method to give a corrosion resistance and a wear resistance to stainless steel and magnesium alloy.

In Chapter 2, the mechanical pretreatment such as peening using some media was attempted to enhance the nitriding reaction to austenitic stainless steel.

In Chapter 3, elemental profiles of carbon and nitrogen of 304 austenitic stainless steel were examined after plasma treatment in various combinations of carburizing and nitriding.

In Chapter 4, the optimum surface structure of 304 austenitic stainless steel was searched by controlling microstructure under various combinations of carburizing and nitriding. Corrosion and wear resistance of these combination-treated specimens were evaluated by saltwater immersion and dry slide friction tests, respectively.

In Chapter 5, DLC films were deposited on 304 stainless steel by RF plasma CVD method. The friction and wear properties of the films were investigated in solutions of 3 mass% NaCl, 0.05 normal HCl, HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

In Chapter 6, DLC films were deposited on the magnesium alloy and wear properties of the specimens were investigated under dry conditions and in corrosive solutions.

In Chapter 7, the peening using SiC or graphite media was attempted as a pretreatment to form the DLC coating on magnesium alloy without interlayer.

### 学位論文要旨

金属材料は、その優れた機械的および化学的性質により、産業の各分野で最も重要な材料となっている。金属の持つ特性は、合金元素の添加や熱処理などによって、産業用途に応じて自由に調整することができる。そのため、他の材料の改良（例えばセラミックや金属間化合物）にもかかわらず、金属材料は、航空あるいは宇宙産業へ用途を拡大してきた。近年、利用者が材料に対して要求する性能は、年々、厳しくなっている。しかし、金属材料の有するいくつかの特性、例えば、硬度と靱性は容易に両立し得ない。金属材料に求められる特性は、材料の基材ではなく表面に求められているこ

とが多い。そこで、金属基材の特性とは別に、表面に機能を与えるため、金属材料に対して、様々な表面改質法が試みられるようになってきた。なかでも、PVD (Physical Vapor Deposition) やプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) を含む、プラズマを利用した表面改質法は、(1) 比較的低温で処理が可能、(2) 処理後の寸法精度が高い、(3) 熱処理炉など大規模な装置が不要、(4) 廃液などの排出がなく、環境への負荷が低い、のような利点を持ち、今後も広く使用されると思われる。

本研究では、炭素および窒素源を用いたプラズマ表面改質により、オーステナイト系ステンレス鋼およびマグネシウム合金に耐食性や耐摩耗性などの機能を付与することを目的として、プラズマ窒化、浸炭およびダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜の作製に関して、新しい試みを行い、多くの知見を得た。

第 1 章では、論文の背景と構成を説明した。

第 2 章では、比較的低温でのプラズマ窒化処理において、304 オーステナイト系ステンレス鋼への窒化反応を促進するために、機械的前処理としてピーニングを試みた。

304 ステンレス鋼は、その優れた耐食性を活かして、多くの機械部品に使用されているが、硬度が比較的乏しく、かじりや焼き付きが接触面に生じやすい。したがって、304 ステンレス鋼の表面硬化のために多くの試みがなされてきた。

1923 年に A. Fry は、 $\text{NH}_4$  ガスを用いた窒化処理法を開発し、およそ 773K の温度で鉄鋼に対して適用した。しかし、この窒化処理は、304 ステンレス鋼に適用すると、その表面硬度を著しく増加させ耐摩耗性を大きく改善できるが、通常、耐食性を減少させる。

1985 年に、市井らは、比較的低温でプラズマ窒化した 304 ステンレス鋼に新しい相が形成されることを報告した。この相は、高硬度であるばかりでなく、優れた耐食性を有している。彼らは、723K 以下の比較的低温でのプラズマ窒化により 304 ステンレス鋼の上に形成されるこの相を「S 相」と名付けた。残念ながら、この温度域における鉄鋼中の窒素の拡散速度が低いため、従来の窒化法によって形成される層と比べて、S 相の形成速度は遅くなる。

その改善のため、304 ステンレス鋼に、いくつかのピーニング媒体で前処理を施し、その後、673K の温度でプラズマ窒化を行い、(1) 作製した試料の表面窒化層の厚みは、未処理 < 50Ni-50Cr (での前処理) <  $\text{SiO}_2$  <  $\text{SiC}$  < AISI M2 の順で、厚くなる、(2)  $\text{SiO}_2$ 、50Ni-50Cr、および M2 でピーニングした試料では、S 相は部分的にしか (あるいはまったく) 形成されない、(3)  $\text{SiC}$  でピーニングした後に窒化した 304 ステンレス鋼では、単一の S 相からなる層をもち、優れた耐食性・耐摩耗性を示す、ことを明らかにした。さらに、窒化反応の促進は、前処理のピーニング媒体の種類に大きく依存することを見いだした。

第 3 章では、プラズマ処理した 304 ステンレス鋼中の窒素と炭素の深さ方向分布を、より詳細に調べた。

304 ステンレス鋼に低温でプラズマ浸炭処理をすることにより、耐食性に優れた相 (S(C)) を形成できる。低温プラズマ浸炭における、炭素の拡散速度も窒化処理の場合同様に比較的小さい。しかし、鉄鋼の中に拡散した炭素原子の深さ分布の形状は、窒化試料中の窒素原子のそれと同じではない。そこで、304 ステンレス鋼中の窒素と炭素の分布を調べ、(1) 304 ステンレス鋼に窒化を行うと、表面に含まれている炭素が窒化層の下へ押し込まれる、(2) 窒化の処理時間を長くすると、炭素の押し込みもより深くなる、ことを確認した。

第 4 章では、第 3 章の結果をもとにして、硬さと耐食性に優れた表面層を得るために、低温でのプラズマ浸炭と窒化のより良い組み合わせを探索し、304 ステンレス鋼の表面構造を最適化した。

プラズマ窒化によって表面に侵入する窒素は、表面から一定の深さにほぼ均等に分布し、それより下層では急激に減少する。これに対して、プラズマ浸炭により拡散する炭素は、304 ステンレス鋼中では表面から深さ方向に緩やかに分布する。この分布の違いを利用して、表面に高硬度で耐食性に優れ

た窒化層を形成し、その下にゆるやかに炭素を拡散することで上層の窒化層を支えることにより、付与する特性を最適化した表面構造を作製できる可能性がある。

そこで、304 ステンレス鋼に対し、低温でのプラズマ処理において、窒化のみ、浸炭のみ、窒化-浸炭同時処理、浸炭-その後窒化処理の複合処理を行った。処理後の耐食性と耐摩耗性は、塩水の浸漬試験と乾燥空気中での摩擦・摩耗試験によってそれぞれ評価した。その結果、(1) 浸炭-窒化同時処理と浸炭-その後窒化処理を施した 304 ステンレス鋼は、炭化層と窒化層からなる二層構造の組織を持つ、(2) 浸炭-その後窒化処理による試料は、最も優れた耐食性と耐摩耗性を有する、ことを確認した。

第 5 章では、メタンを炭素源とした高周波(RF)プラズマ CVD 法を使って、304 ステンレス鋼の上に、耐食性と耐摩耗性を与えることを目的として、DLC 膜を作製し、その効果を検討した。

低温でのプラズマ窒化と浸炭は、304 ステンレス鋼に S 相を形成し、高い硬度と優れた耐食性を付与する有力な方法である。しかし、S 相の耐食性は 304 ステンレス鋼の素地とほぼ等しい。したがって、より優れた耐食性を与えるためには、表面コーティング技術が重要である。

DLC 膜は、通常、炭素および水素によって構成され、ダイヤモンド構造を部分的に含んだアモルファス薄膜であり、高硬度と高い耐摩耗性だけではなく、低摩擦係数で、その化学不活性のため酸などに優れた耐食性を有する。

$\text{CH}_4$  と  $\text{H}_2$  を原料とした RF プラズマ CVD 法により、Si を中間層として、304 ステンレス鋼上に DLC コーティングを施すとともに、原料中の  $\text{CH}_4$  濃度を変化させることにより、DLC の膜質を変化させた。これらの耐食性と耐摩耗性を検討するために、塩水および酸性溶液中でボールオンフラット型の往復しゅう動式試験機により、摩擦・摩耗試験を評価した。

その結果、(1)  $\text{CH}_4$  が 60% と 100% の条件のとき、3% 塩水中で、低摩擦係数と低摩耗量を示すが、 $\text{CH}_4$  が 20% の試料は部分的に剥離する、(2)  $\text{CH}_4$  が 100% の試料は、0.05N の塩酸、硝酸、硫酸中での摩擦・摩耗試験によって、低摩擦係数と低摩耗量を示す、ことを確認した。

第 6 章では、RF プラズマ CVD 法により、マグネシウム合金上に DLC 膜を作製した。

DLC 膜の特性は、耐食性に乏しい非鉄金属材料にも有効と考えられる。とくに、近年、マグネシウム合金は、軽さとリサイクル性のために広く使用されるようになってきているが、鉄鋼材料に比較して、硬度が低く、耐摩耗性と耐食性で大きく劣る。より多くの用途にマグネシウム合金を使用するためには、これらの特性を改善することが必要である。

DLC コーティングしたマグネシウム合金について、大気中および 3% 塩水、0.05N 塩酸、0.05N 水酸化ナトリウム水溶液の 3 種類の腐食条件下で、摩擦・摩耗特性を検討し、(1) 大気中ならびに塩水およびアルカリ中での摩擦・摩耗試験において、低摩擦係数と低摩耗量を示す、(2) 塩酸中では、皮膜の欠陥に起因すると思われる剥離を引き起こす、ことを明らかにした。

第 7 章では、マグネシウム合金上に前処理としてピーニングを施すことにより、中間層無しに DLC を製膜する可能性を検討した。

DLC コーティングにおいては、通常、密着性改善のために、金属の中間層が DLC 膜と基板の間で使用される。しかし、リサイクルの観点から、中間層としての金属元素はマグネシウム合金の再生に悪影響を及ぼすと考えられる。そこで、中間層を省略するために、DLC コーティングへの前処理として、SiC およびグラファイトを用いたピーニングを行い、その効果を検討した。その結果、(1) SiC によるピーニングを行った試料では、中間層無しの製膜が可能で、低摩擦係数と低摩耗量を示す、(2) グラファイトでピーニングした試料および前処理なしの試料では、剥離などにより DLC の製膜自体が困難である、ことを見いだした。

第8章では、本研究で得られた結論をまとめた。

本研究で、炭素および窒素源を用いたプラズマ表面改質により、304 オーステナイト系ステンレス鋼やマグネシウム合金に耐食性や耐摩耗性を付与するため、窒化、浸炭およびDLCコーティングを試み、その有効性を確認した。

以上の研究により得られた知見が、今後、各種の金属材料にプラズマ表面改質技術を適用するに当たり、指針となると確信する。

## 学位論文審査結果の要旨

平成17年1月24日に第1回学位論文審査委員会を開催し、提出された学位論文及び関係資料に基づき論文内容を詳細に検討した。さらに、平成17年2月2日に行われた口頭発表後に、第2回学位論文審査委員会を開き、協議の結果、以下のように判定した。

本論文は、オーステナイト系304ステンレス鋼およびマグネシウム合金に耐食性や耐摩耗性を付与するため、炭素および窒素源を用いたプラズマ表面改質について検討を行ったものである。低温でプラズマ窒化したオーステナイト系ステンレス鋼の表面に、耐食性、耐摩耗性に優れる「S」相が形成されることに着目し、その相の形成の促進を機械的前処理により達成している。また、窒化と浸炭の複合処理を行ったステンレス鋼は、単なる軟窒化処理（浸炭－窒化同時処理）に比較して、塩水に対する優れた耐食性と良好な耐摩耗性を示すことを明らかにしている。次に、ステンレス鋼とマグネシウム合金上に高周波プラズマCVD法によりダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜を形成し、それが酸などの腐食液中でも良好な耐摩耗性を示すことを確認している。また、マグネシウム合金上にDLCを成膜するにあたり、中間層を省略するための新しい手法についても提案している。以上の内容は、金属材料に対するプラズマ表面改質の新しい提案と適用例であり、今後の表面改質技術の発展に大きく貢献できるものと確信する。

以上、本論文は、博士（工学）の学位論文に値するものと判定する。